

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-039360

(43)Date of publication of application : 10.02.1992

(51)Int.Cl. C08L101/00
B32B 15/08
// B32B 27/36

(21)Application number : 02-146715

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 05.06.1990

(72)Inventor : EGUCHI KUNIIHIKO
UCHIDA YASUNOBU
WAKUI MASAHIRO
ONO TOMOSHIGE
SAKAMOTO SEIJI

(54) CORE MATERIAL RESIN FOR COMPLEX TYPE VIBRATION-DAMPING METAL PLATE,
COMPLEX TYPE VIBRATION DAMPING METAL PLATE AND PRODUCTION OF COMPLEX TYPE
VIBRATION-DAMPING METAL PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a core material resin useful for producing a complex type vibration-damping metal plate having excellent processing properties, durability and vibration damping properties, by dispersing a thermoplastic resin not to be reacted with a crosslinking agent into a three-dimensional molecular structure comprising a thermoplastic resin and the crosslinking agent.

CONSTITUTION: A core material resin comprising (A) a functional group (OH or COOH)- containing thermoplastic resin having -50 to 100° C glass transition point and showing ≥ 0.5 maximal value of dissipation factor based on glass transition at 0.1-20,000Hz frequency, (B) 0.1-50wt.% crosslinking agent (preferably polyfunctional isocyanate or polyfunctional epoxy compound) of the component A and (C) 1-50vol.% thermoplastic resin such as a resin prepared by hindering the functional group of the component A, not to be reacted with the component B wherein the component C is dispersed into a three-dimensional structure formed by the reaction between the component A and the component B. A complex type vibration-damping metal plate having the core material resin as an intermediate layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

[Claims]

[Claim 1] A viscoelasticity resin provided from thermoplastic resin (A) having the functional group, cross-linker (B) for thermoplastic resin (A) and a resin composition containing said cross-linker (B) and thermoplastic resin (C) which do not react; and heart resin for composition type control on vibration metal plates characterized by that is dispersed in three dimensions structure body formed by thermoplastic resin (A) and reaction with the cross-linker (B) thermoplastic resin (C), and it is it.

[Claim 2] The above thermoplastic resin (A) and / or heart resin to claim 1 that and the above thermoplastic resin (C) has a glass transition point within - 50-100 degrees Celsius maximum value 0.5 of the loss tangent to be based on glass metastasis to be able to put within frequency 0.1-20000Hz shows higher than in for composition type control on vibration metal plates of mention.

[Claim 3] Heart resin to claim 1 that and the above heart resin has a glass transition point within - 50-100 degrees Celsius maximum value 0.5 of the loss tangent based on glass metastasis to be able to put within frequency 0.1-20000Hz shows higher than in or 2 for composition type control on vibration metal plates of mention.

[Claim 4] Heart resin in either of claim 1-3 that the above thermoplastic resin (C) holds 1-50 volume % in the above heart resin for compound model control on vibration metal plates of mention.

[Claim 5] The above thermoplastic resin (A) and / or heart resin in either of claim 1-4 that the above thermoplastic resin (C) is amorphism-related thermoplastic resin for composition type control on vibration metal plates of mention.

[Claim 6] The above thermoplastic resin (A) and / or heart resin to claim 5 that the above thermoplastic resin (C) is an amorphism-related interpolymerization saturation polyester for composition type control on vibration metal plates of mention.

[Claim 7] Heart resin in either of claim 1-6 that the most longest particle diameter of the thermoplastic resin (C) of the above heart resin is 0.1-100 μ m for compound model control on vibration metal plates of mention.

[Claim 8] Heart resin in either of claim 1-7 that the above thermoplastic resin (C) has the glass transition point that is lower than the resin formed of the above thermoplastic resin (A) and reaction with the above cross-linker (B) for composition type control on vibration metal plates of mention.

[Claim 9] An isocyanate compound polyvalent the above cross-linker (B) and heart resin in either of claims 1-8 more than one kind chosen among a polyvalent epoxy compound for composition type control on vibration metal plates of mention.

[Claim 10] The above cross-linker (B) is heart resin in either of 0.1-50 percents by

weight combined claim 1-9 for compound model control on vibration metal plates of mention in an above resin composition.

【Claim 11】 Heart resin in either of claim 1-10 that the above thermoplastic resin (C) sealed the functional group of the above thermoplastic resin (A) for compound model control on vibration metal plates of mention.

【Claim 12】 Heart resin in either of claim 1-11 that the above thermoplastic resin (C) is above cross-linker (B) and non-compatibility for compound model control on vibration metal plates of mention.

【Claim 13】 The above resin composition is heart resin in either of claim 1-12 that the quantity that comes to occupy 0.5-10 volume % of the whole above heart resin contains a conductive material having diameters more than 0.5 time of the heart resin thickness for composition type control on vibration metal plates of mention more.

【Claim 14】 The compound model control on vibration metal plate which it is characteristic of that I have heart resin for compound model control on vibration metal plates of mention in either of claim 1-12 as the middle class.

【Claim 15】 The compound model control on vibration metal plate which I can spot-weld which it is characteristic of that I have heart resin for compound model control on vibration metal plates of mention to claim 13 as the middle class.

【Claim 16】 The manufacturing method of a composition control on vibration metal plate characterized by that I get a composition type control on vibration metal plate of mention to claim 14 because I apply the above resin composition to at least one piece of our laminating side of two pieces of laminated metal plates, and heating laminating glues two pieces of metal plates together.

【Claim 17】 The manufacturing method of the composition type control on vibration metal plate characterized by that I get the composition type control on vibration metal plate that can spot-weld mention to claim 15 because I apply the above resin composition to at least one piece of our laminating side of two pieces of laminated metal plates, and heating laminating glues two pieces of metal plates together.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2661773号

(45) 発行日 平成 9 年 (1997) 10 月 8 日

(24) 登録日 平成 9 年 (1997) 8 月 13 日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/02	L S Y		C 0 8 L 101/02	L S Y
B 3 2 B 15/08			B 3 2 B 15/08	D
C 0 8 L 87/00	L N Z		C 0 8 L 87/00	L N Z

請求項の数 17 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平2-148715	(73) 特許権者	999999999 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番 28号
(22) 出願日	平成 2 年 (1990) 6 月 5 日	(72) 発明者	江口 邦彦 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株 式会社技術研究本社内
(85) 公開番号	特開平4-39360	(72) 発明者	内田 康徳 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株 式会社技術研究本社内
(43) 公開日	平成 4 年 (1992) 2 月 10 日	(72) 発明者	堀井 正浩 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株 式会社技術研究本社内
		(74) 代理人	弁理士 渡辺 盛裕 (外 1 名)
		審査官	三谷 祥子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合型制振金属板用芯材樹脂、複合型制振金属板および複合型制振金属板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】官能基を有する熱可塑性樹脂 (A)、熱可塑性樹脂 (A) 用の架橋剤 (B) および該架橋剤 (B) と反応しない熱可塑性樹脂 (C) とを含有する樹脂組成物から得られる粘弾性樹脂であって、熱可塑性樹脂 (C) が、熱可塑性樹脂 (A) と架橋剤 (B) との反応で形成される三次元構造体中に分散されてなることを特徴とする複合型制振金属板用芯材樹脂。

【請求項 2】前記熱可塑性樹脂 (A) および/または前記熱可塑性樹脂 (C) が、 $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲内にガラス転移点を有し、周波数 $0.1 \sim 20000\text{Hz}$ の範囲内におけるガラス転移に基づく損失正接の極大値が 0.5 以上を示す請求項 1 に記載の複合型制振金属板用芯材樹脂。

【請求項 3】前記芯材樹脂が、 $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲内におけるガラス転移点を有し、周波数 $0.1 \sim 20000\text{Hz}$ の範囲内にお

けるガラス転移に基づく損失正接の極大値が 0.5 以上を示す請求項 1 または 2 に記載の複合型制振金属板用芯材樹脂。

【請求項 4】前記熱可塑性樹脂 (C) が前記芯材樹脂中の $1 \sim 50$ 体積% を占める請求項 1 \sim 3 のいずれかに記載の複合型制振金属板用芯材樹脂。

【請求項 5】前記熱可塑性樹脂 (A) および/または前記熱可塑性樹脂 (C) が非晶性熱可塑性樹脂である請求項 1 \sim 4 のいずれかに記載の複合型制振金属板用芯材樹脂。

【請求項 6】前記熱可塑性樹脂 (A) および/または前記熱可塑性樹脂 (C) が非晶性共重合飽和ポリエステル樹脂である請求項 5 に記載の複合型制振金属板用芯材樹脂。

【請求項 7】前記芯材樹脂中の熱可塑性樹脂 (C) の最

長部粒子径が0.1～100 μ mである請求項1～6のいずれかに記載の複合型制振金属板用芯材樹脂。

【請求項8】前記熱可塑性樹脂(C)が、前記熱可塑性樹脂(A)と前記架橋剤(B)との反応で形成される樹脂よりも低いガラス転移点を有するものである請求項1～7のいずれかに記載の複合型制振金属板用芯材樹脂。

【請求項9】前記架橋剤(B)が多価イソシアナート化合物および多価エポキシ化合物から選択される1種以上である請求項1～8のいずれかに記載の複合型制振金属板用芯材樹脂。

【請求項10】前記架橋剤(B)が前記樹脂組成物中に0.1～50重量%配合されている請求項1～9のいずれかに記載の複合型制振金属板用芯材樹脂。

【請求項11】前記熱可塑性樹脂(C)が、前記熱可塑性樹脂(A)の官能基を封止したものである請求項1～10のいずれかに記載の複合型制振金属板用芯材樹脂。

【請求項12】前記熱可塑性樹脂(C)が、前記架橋剤(B)と非相溶である請求項1～11のいずれかに記載の複合型制振金属板用芯材樹脂。

【請求項13】前記樹脂組成物が、さらに、芯材樹脂厚の0.5倍以上の径を有する導電性物質を、前記芯材樹脂中の0.5～10体積%を占めるようになる量含有するものである請求項1～12のいずれかに記載の複合型制振金属板用芯材樹脂。

【請求項14】請求項1～12のいずれかに記載の複合型制振金属板用芯材樹脂を中間層として有することを特徴とする複合型制振金属板。

【請求項15】請求項13に記載の複合型制振金属板用芯材樹脂を中間層として有することを特徴とするスポット溶接可能な複合型制振金属板。

【請求項16】前記樹脂組成物を、積層される2枚の金属板のうちの少なくとも1枚の積層面に塗布し、2枚の金属板を加熱積層接合することにより、請求項14に記載の複合型制振金属板を得ることを特徴とする複合型制振金属板の製造方法。

【請求項17】前記樹脂組成物を、積層される2枚の金属板のうちの少なくとも1枚の積層面に塗布し、2枚の金属板を加熱積層接合することにより、請求項15に記載のスポット溶接可能な複合型制振金属板を得ることを特徴とする複合型制振金属板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

<産業上の利用分野>

本発明は、金属板と芯材樹脂とが複合されてなる制振金属板用の芯材樹脂、複合型制振金属板および複合型制振金属板の製造方法に関する。

本発明の芯材樹脂は、広範囲の温度に対応して、さらに広範囲の周波数に対応して優れた制振性能を発揮するものである。本発明の芯材樹脂を有する複合型制振金属板は、階床、ドア、床材などの建材用途は勿論のこと、自動車のオイルパン、ボディ回りのダッシュパネル、

フロアパネル、ルーフパネルなどの従来の制振金属板の使用が困難であった用途、あるいはモーターやコンプレッサーのカバーなどにも使用できるものであり、自動車業界、土木建築業界、電機業界において、幅広く利用できる。

<従来の技術>

近年の環境重視の世相を反映して、環境問題の一つである騒音、振動に対する関心が高まっており、この問題の解決のために、多くの努力が払われている。特に、騒音については、自動車騒音を中心に騒音規制法などの関連法案が具体化され、実施に至っていることから、騒音防止のための材料開発が盛んである。

このような背景を受け、金属層間に粘弾性樹脂からなる芯材樹脂を介在させた複合型制振金属板が、騒音、振動防止材として注目されるようになった。この材料は、金属板に加えられる振動を芯材樹脂が熱エネルギーに変換するものであり、自動車のオイルパンや階床、ドア、床材などの建材、モーターやコンプレッサーのカバーなどの用途に使用もしくは使用の検討がなされている。

ところで、複合型制振金属板に要求される性能は、制振性、加工性、耐久性の3つに大別される。

まず、制振性であるが、これは、芯材樹脂の性能に依存する。この制振性能を損失係数(n)で表すと、 n はある一定温度にピークを示す特性を有し、このピーク特性温度の近傍で使用するのが最も効果的であることが知られている。また、この制振性能は、温度のみならず、騒音あるいは振動源の周波数にも依存性を示し、一般には、高い周波数程高い n を示す。

加工性については、金属板と芯材樹脂との間の剥離強度や引張剪断力が重視され、複合型制振金属板をコイル化して製造する際に生じる剪断力や製造工程で加えられるプレス力に耐えるものが求められる。

耐久性については、複合型制振金属板を製品化する工程中での安定性、例えば焼付け塗装時の高温化においても樹脂の溶出や変質が生じないことが求められ、さらに、複合型制振金属板を使用した製品が、その使用環境下において、長時間に亘ってその金属板と芯材樹脂との間の接着力を十分保持することが求められる。

これらの要求性能を満足する複合型制振金属板を得ることを目的として、複合型制振金属板の芯材樹脂について、これまでにいくつかの提案がなされている。そして、芯材樹脂として用いられる熱可塑性樹脂あるいは熱可塑性樹脂に架橋剤を配合した芯材樹脂用樹脂組成物などが数多く開示されたが、最近では、単一の樹脂によっては前記要求性能を十分に満足できないとの見解から、特性の異なる2成分以上の樹脂を用い、芯材樹脂層を複合化する提案や、特性の異なる2成分以上の樹脂を含有する芯材樹脂用樹脂組成物についての提案が主流となってきた。例えば、軟質樹脂層間に熱可塑性樹脂の融着層を設けた複合化芯材樹脂(特開昭62-44437号)、

粘弾性特性についての温度依存性の異なる樹脂を積層した複合化芯材樹脂（特開昭63-56446号）、ポリブタジエンジオールとイソシアネート化合物とを含有する樹脂組成物であって、それらの組成比の異なる複数の樹脂組成物各々から得られる樹脂を積層した複合化芯材樹脂（特開昭63-165135号）、異なるガラス転移点を有し、互いに相溶しない非晶性熱可塑性樹脂をブレンドした樹脂組成物（特開昭61-28553号）、熱可塑性ポリエステル樹脂に、粘着性および密着性付与剤として軟化点が60℃以上の熱可塑性樹脂を配合した樹脂組成物（特開平1-263147号）、アイオノマー樹脂にエラストマーを配合した樹脂組成物（特開昭62-132950号）、粘弾性樹脂中にガラス転移点が100℃以上のアクリロニトリル系重合体の凝集粒子が含有されてなる芯材樹脂（特開昭63-91239号）が挙げられる。

< 発明が解決しようとする課題 >

上記例示の複合化芯材樹脂あるいは樹脂組成物は、複合型制振金属板に要求される性能を従来よりも改善するものではあったが、それぞれにおいて、十分とはいえない性能を有するものであった。

まず、特開昭62-44437号、特開昭63-56446号、特開昭63-165135号であるが、これらはいずれも、芯材樹脂が複層構造であるため、引張剪断力に対して最も軟質な樹脂層部分がスリを起し、加工性に問題があった。

一般に、複合型制振金属板の芯材樹脂は、軟質であるほど制振性が高い。しかし、軟質であるほど凝集力が不足するため、剪断強度が低下するという弊害がある。従って、芯材樹脂に軟質なものを使用すると、低温域にて制振性と接着力とを両立できない。平板状の建材など、比較的強い加工がなされない部材においては、軟質樹脂を芯材樹脂として用いると、高制振性が発揮されると思われるが、用途が限定されてしまっていた。

上記3件の公報のなかで、特開昭63-56446号では、芯材樹脂を常温以上であって異なるガラス転移点を有する樹脂の積層体とした場合、常温下での剪断強度は高い値を示した。

しかし、構成樹脂層が各々薄いために、 n のピーク値が低くなってしまっていた。また、前記の如く、常温以上の温度域にて、最も軟質な樹脂層部分が剪断力によりスリを起すことに変わりはない。従って、芯材樹脂が同厚の単一軟質樹脂からなるものに比べ、ある程度までは制振性を発揮する温度範囲は広がっていたものの、上記弊害を有するために、その性能は十分とはいえなかった。

また、特開昭61-28553号では、ガラス転移点の異なる個々の樹脂の作用により、制振性を示す温度範囲は拡大したものの、熱可塑性樹脂であるために、接着力、耐熱性が低く、使用温度域、熱加工性が限定された。

特開平1-263147号は、熱可塑性ポリエステル樹脂の制振性あるいは弾性率の向上を計る目的で熱可塑性樹脂

を混合するのであるが、軟化点が60℃以上であるロジン系樹脂などの特定された粘着性付与作用を有する熱可塑性樹脂を用いることで、耐水性をも向上できたというものである。しかし、これらの熱可塑性樹脂を混合することは、複合型制振金属板に要求される基本特性を著しく向上させるものではなく、なかでも、制振性向上に著目したものではないことが実施例より明らかである。

特開昭62-132950号は、金属イオン架橋型のアイオノマー樹脂を使用しているが、この樹脂は熱可塑性であるために、接着力、耐熱性が低く、使用温度域、熱加工性が限定された。

特開昭63-91239号は、粒子の外表面および内部の樹脂との界面における振動伝播時の変形による高制振性をうたっているが、このような物理的作用による制振性の向上は必ずしも満足すべき効果をあげるとはいえなかった。

本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、樹脂の凝集力に関連する制振性と加工性という相反する関係を改善することにより、制振性、加工性、さらには耐久性という全ての要求性能を満足する複合型制振金属板用芯材樹脂、該芯材樹脂を中間層として有する複合型制振金属板および該複合型制振金属板の製造方法を提供することを目的とする。

< 課題を解決するための手段 >

本発明者らは、上記問題点を解決するため鋭意検討を行なった結果、加工性、耐久性の観点から、複合型制振金属板の芯材樹脂としては、熱可塑性樹脂が架橋剤で架橋されたもの、つまり3次元分子構造をとる樹脂が必要不可欠であることを知見した。そして、加工性、耐久性と相反する性質であるためにこの樹脂に制振性が不足している問題を克服すべく検討を重ね、熱可塑性樹脂および架橋剤に加え、該架橋剤と反応しない熱可塑性樹脂を前記3次元分子構造中に分散させて存在させると、優れた加工性、耐久性および制振性を示す理想的な芯材樹脂となることを知見し、本発明を完成したものである。

すなわち本発明第一の態様は、官能基を有する熱可塑性樹脂（A）、熱可塑性樹脂（A）用の架橋剤（B）および該架橋剤（B）と反応しない熱可塑性樹脂（C）とを含有する樹脂組成物から得られる粘弾性樹脂であって、熱可塑性樹脂（C）が、熱可塑性樹脂（A）と架橋剤（B）との反応で形成される三次元構造体中に分散されてなることを特徴とする複合型制振金属板用芯材樹脂を提供するものである。

また、本発明第二の態様は、本発明第一の態様の芯材樹脂を中間層として有することを特徴とする複合型制振金属板を提供するものである。

さらに、本発明第三の態様は、官能基を有する熱可塑性樹脂（A）、熱可塑性樹脂（A）用の架橋剤（B）および該架橋剤（B）と反応しない熱可塑性樹脂（C）と

を含有する樹脂組成物を、積層される2枚の金属板のうちの少なくとも1枚の積層面に塗布し、2枚の金属板を加熱積層接合することにより、本発明第二の態様の複合型制振金属板を得ることを特徴とする複合型制振金属板の製造方法を提供するものである。

以下に、本発明を詳細に説明する。

はじめに、本発明の芯材樹脂を得るために用いる樹脂組成物の必須構成成分について説明する。

第一の必須構成成分は、官能基を有する熱可塑性樹脂(A)である。

ここで、官能基とは、後記架橋剤(B)と反応する基を指し、具体的には、水酸基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、イソシアナート基、酸無水物基等があげられる。従って、本発明で用いる熱可塑性樹脂(A)としては、前記水酸基およびカルボキシル基を有する熱可塑性ポリエステル系樹脂、前記エポキシ基を有するポリオールグリシジルエーテル化エポキシ系樹脂、分子中に二重結合部分を有する官能基含有ジエン系樹脂、前記アミノ基、カルボキシル基および酸アミド結合を有するポリアミド系樹脂、前記酸無水物基およびカルボキシル基を有する変性ポリオレフィン系樹脂等があげられる。

より具体的には、熱可塑性ポリエステル系樹脂としては、分子末端に水酸基あるいはカルボキシル基を有するポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、サーモトロピック液晶ポリエステル等のエンジニアリングプラスチックと呼ばれる材料が例示される。

また、ジメチルテレフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸などの芳香族二塩基性酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、 β -メチルアジピン酸、ピメリン酸、1,6-ヘキサジカルボン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸などの脂肪族二塩基性酸のうちの1種以上と、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタジオール、1,5-ペンタジオール、3-メチルペンタジオール、1,3-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、水添ビスフェノールA、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのグリコールもしくはその残基形成誘導体のうちの1種以上から合成され、そのガラス転移点が100℃以下のポリエステル樹脂、あるいはカプロラクトンより合成され、そのガラス転移点が100℃以下のポリエステル樹脂、さらには、例えば、マレイン酸、フマル酸、ダイマー酸などの不飽和脂肪酸、トリメリット酸などの二官能性を越える脂肪酸と、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリ

トールなどの二官能性を越える水酸基を有する化合物から合成され、そのガラス転移点が100℃以下のポリエステル樹脂等が例示される。

ポリオールのグリシジルエーテル化エポキシ系樹脂としては、先にポリエステル樹脂原料として例示したグリコールあるいはこれらのポリグリコールのジグリシジルエーテルや、グリセロールトリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、また、前記のポリエステル樹脂の分子末端をグリシジル化したジグリシジルポリエステルあるいはポリグリシジルポリエステル等、ジエン系樹脂としては、分子末端に水酸基、カルボキシル基、アミノ基などを有するブタジエンホモポリマー、イソブレンホモポリマー、ブタジエン-スチレンコポリマー、ブタジエン-イソブレンコポリマー、ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー等、ポリアミド系樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン8や、カプロラクタム、ラウリンラクタムなどのラクタムとアミノウンデカン酸、アミノドデカン酸などのアミノカルボン酸から合成されるポリアミド樹脂、また、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミンなどの有機ジアミンと、先にポリエステル樹脂原料として例示した芳香族二塩基性酸あるいは脂肪族二塩基性酸から合成されるポリアミド樹脂等、変性ポリオレフィン樹脂としては、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-プロピレンコポリマー、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-酢酸ビニルコポリマー、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-エチルアクリレートコポリマー、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、エチレン-メタクリル酸コポリマー等が例示される。

なお、本発明では、熱可塑性樹脂(A)として、熱可塑性ポリエステル樹脂を用いると、耐熱性、耐水性、加工性等の要求性能を満足する芯材樹脂を容易に得ることができ、好ましい。

ところで、熱可塑性樹脂(A)の分子量については、特に制限はないが、要求性能に鑑みて、重量平均分子量で5000以上のものが好ましい。

また、熱可塑性樹脂(A)は、-50~100℃の範囲内にガラス転移点を有するものが好ましく、-40~60℃の範囲内がより好ましく、-30~10℃の範囲内がさらに好ましい。

本発明では、様々なガラス転移点を有する熱可塑性樹脂のなかから適切なガラス転移点を有する熱可塑性樹脂(A)を選択できるので、本発明の芯材樹脂を用いて最終的に得られる複合型制振金属板の制振性が最も発揮されるべき温度にガラス転移点を調整できる。ただし、制振性を発揮する温度域を常温以下に設定した場合には、常温付近での樹脂の凝集力が低下し、加工性が低下するため、この点を考慮して制振性が最も発揮されるべき温

度域を設定することが重要である。

さらに、熱可塑性樹脂(A)として、周波数0.1~2000Hzの範囲内におけるガラス転移に基づく損失正接($\tan \delta$)の極大値が0.5以上を示すものが好ましい。 $\tan \delta$ が高い値を示すものほど制振性の高い樹脂であるといえるが、 $\tan \delta$ の特に好ましい値は0.7以上である。

なお、熱可塑性樹脂(A)の結晶化度については、特に制限はないが、要求性能に鑑みて非晶性のものが好ましく、特に、非晶性共重合飽和ポリエステル樹脂の使用が好ましい。

本発明では、熱可塑性樹脂(A)の使用は、1種類に限らず2種類以上の併用であってもよい。2種類以上を併用する場合は、互いに相溶するかあるいは非相溶であるかにより、熱可塑性樹脂(A)のガラス転移に基づく $\tan \delta$ のピークが1つあるいは2つ以上現れるが、そのうち最も大きい値を示すものが0.5以上となるように併用するとよい。

第二の必須構成成分は、前記熱可塑性樹脂(A)が有する官能基と反応して3次元の分子構造を形成する架橋剤(B)である。従って、架橋剤(B)は、熱可塑性樹脂(A)が有する官能基と反応しうる官能基を2つ以上有するものであればよいが、熱可塑性樹脂(A)の種類に応じて選択されるものである。

例をあげると、イソシアナート系、エポキシ系、酸無水物系、アミン系、アジリジル系、オキサゾリン系などの化合物があるが、熱可塑性樹脂(A)として水酸基あるいはカルボキシル基を有する熱可塑性ポリエステル樹脂を用いる場合は、イソシアナート系あるいはエポキシ系が、エポキシ基を有するエポキシ系樹脂を用いる場合は、酸無水物系あるいはアミン系が、水酸基、カルボキシル基、アミノ基を有するジエン系樹脂を用いる場合は、イソシアナート系、エポキシ系あるいは酸無水物系が、アミノ基、カルボキシル基あるいは酸アミド結合を有するポリアミド系樹脂を用いる場合は、イソシアナート系、エポキシ系あるいは酸無水物系が、酸無水物基あるいはカルボキシル基を有する変性ポリオレフィン樹脂を用いる場合は、アミン系、イソシアナート系あるいはエポキシ系が各々好ましい。

架橋剤(B)について、より具体的に述べると、イソシアナート系架橋剤としては、分子内に2個以上のイソシアナート基を有する多価イソシアナート化合物、例えば、2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジイソシアナート(通称TDI)、メチレンビス-4-フェニルイソシアナート(通称MDI)、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアナートまたはポリオール変性MDIなどのMDI誘導体、ヘキサメチレンジイソシアナート(通称HDI)およびその誘導体、イソホロンジイソシアナート(通称IPDI)およびその誘導体、TDIをトリメチロールプロパンなどに付加したTDI系アダクトポリイソシアナート、例えば市販品として、コロネートL、HL

(以上、日本ポリウレタン)、ディスモフェンL、ディスモジュールN(住友バイエルウレタン)、あらかじめ反応せしめた重合ポリイソシアナート、例えば市販品として、スプラセック3240、3250、コロネート2030、2031(日本ポリウレタン)、ディスモジュールIL、HL(住友バイエルウレタン)、イソシアナートをカプロラクタム等でマスキングしたブロックイソシアナート、あらかじめ低分子量ポリエーテルと前述の多価イソシアナートとを反応せしめた末端イソシアナートプレポリマーなどを挙げることができる。

また、エポキシ系架橋剤としては、分子内に2個以上のエポキシ基を有する多価エポキシ化合物、例えばビスフェノールA型、臭素化ビスフェノールA型およびビスフェノールF型エポキシ化合物などのビスフェノール型エポキシ化合物、例えば市販品として、TD-127、YD-7128、YDF-165およびYDB-400EK60(以上、東都化成)、EPICROW-830(大日本インキ化学工業)、ロークレゾールノボラック型エポキシ化合物などのノボラック型エポキシ化合物、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテルおよびポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルなどのポリグリシジルエーテル類、4官能アミン型ポリグリシジリアミンなどのポリグリシジリアミン類、例えば市販品として、YH-434(東都化成)、フタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルおよびジグリシジール- α -オキシ安息香酸エステルなどのグリシジルエステル類、あるいは脂環型エポキシ化合物、例えば市販品として、ERL-4234(ユニオンカーバイド)などを挙げるができる。

さらに、酸無水物系架橋剤としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の芳香族酸無水物、無水マレイン酸、無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の環状脂肪族酸無水物、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物等の脂肪族酸無水物等を挙げるができる。

加えて、アミン系架橋剤としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の鎖状脂肪族ポリアミン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン等の環状脂肪族ポリアミン、 m -キシレンジアミン等の脂肪芳香族ポリアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミン等を挙げることができる。

その他、多官能基からなるアジリジル系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤等を挙げるができる。

樹脂組成物中における架橋剤(B)の配合量については、配合量が多いほど熱可塑性樹脂(A)との架橋度が高まり、粘弾性樹脂の凝集力が向上し、引張剪断力に對

して優れた効果を発揮するようになる。しかし、その反面、必要以上に架橋度が高まると、粘弾性樹脂は硬質となるため、制振性が低下する傾向にある。さらに、制振性を発揮する温度域が高温側へ移行する。これとは逆に、架橋剤(B)の配合量が少ない場合には、粘弾性樹脂の凝集力が低下し、制振性は向上するものの、引張断力が低下する。従って、架橋剤(B)の配合量には好適範囲があり、それは、熱可塑性樹脂(A)の官能基数と架橋剤の官能基数との関係によって決定されるのであるが、一般的に好ましい配合量は、最終的に得られる樹脂組成物に対して0.1~50重量%、さらに好ましくは0.2~20重量%である。

架橋剤(B)は、単独もしくは2種類以上を混合して使用してもよい。また、架橋剤(B)と熱可塑性樹脂(A)との反応性を向上させる目的で、各種の触媒を併用してもよい。

第三の必須構成成分は、架橋剤(B)とは反応しない熱可塑性樹脂(C)である。

熱可塑性樹脂(C)は、前記したように、架橋剤(B)と反応しない樹脂であるが、「反応しない」とは、その分子内に架橋剤(B)と反応する官能基を持たない、あるいは、架橋剤(B)と反応性のある官能基を有している樹脂であっても、架橋剤(B)と非相溶挙動を呈するために反応しないことを指す。

熱可塑性樹脂(C)が架橋剤(B)と反応した場合には、熱可塑性樹脂(A)と架橋剤(B)との反応で形成される三次元構造体の凝集力低下による芯材樹脂の強度性の低下、あるいは制振性の向上効果の低下が生じる。

熱可塑性樹脂(C)について例示すると、熱可塑性樹脂(C)が架橋剤(B)と非相溶である場合は、熱可塑性樹脂(A)の項で例示した樹脂等を挙げることができる。また、熱可塑性樹脂(C)が架橋剤(B)と相溶する場合は、熱可塑性樹脂(A)の項で例示した樹脂の官能基を封止したもの、ポリスチレンおよびその共重合樹脂、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル等のアクリル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、塩化ビニルおよびその共重合樹脂等と、アイオノマー樹脂などの熱可塑性エラストマーが挙げられる。

ここで、熱可塑性樹脂(A)の項で例示した樹脂の官能基を封止したものを得るために用いる化合物について説明する。

熱可塑性ポリエステル樹脂の官能基を封止するには、ポリエステル樹脂末端のヒドロキシ基あるいはカルボキシル基と反応性を有する基が一つある単官能化合物を使用する。該単官能化合物の反応性基としては、アルデヒド、ヒドロキシル、カルボキシル、アミノ、イミノ、グリシジルエーテル、グリシジルエステル、アリル置換メチル、イソシアナート、アセトキシなどの基が挙げられるが、なかでも、ヒドロキシル、カルボキシル、アミノ

の各反応性基およびそれらのエステル、およびグリシジル基が好ましい。これらの反応性基を有する単官能化合物としては、p-プロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、ヒドロキシビリジン、p-フェニルフェノールおよびそれらのアセトキシ化した化合物、p-フェニル安息香酸、p-フェニル安息香酸メチル、フェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

エポキシ系樹脂の官能基を封止するには、エポキシ基と反応性を有する基が一つある単官能化合物を使用する。該単官能化合物の反応性基としては、アミノ、ヒドロキシル、カルボキシル、酸無水物などの基が挙げられ、これらの反応性基を有する単官能化合物としては、ポリエステル樹脂の官能基封止のために用いられる化合物として前記したヒドロキシル基、カルボキシル基を有する単官能化合物、アニリン、1-アミノ-2-クロロベンゼン、p-アミノトルエン、1-アミノプロパン、1-アミノブタン、1-アミノペンタン、1-アミノヘキサンなどが挙げられる。

ジエン系樹脂の官能基がヒドロキシル、カルボキシルおよびアミノのいずれかの基の場合に、これを封止するには、ポリエステル樹脂の官能基封止のために用いられる化合物として前記した単官能化合物などを用いるとよい。

ポリアミド系樹脂の官能基がアミノおよびカルボキシルのいずれかの基の場合に、これを封止するには、ポリエステル樹脂の官能基封止のために用いられる化合物として前記した単官能化合物などを用いるとよい。

変性ポリオレフィン樹脂の官能基が酸無水物およびカルボキシルのいずれかの基の場合に、これを封止するには、ポリエステル樹脂の官能基封止のために用いられる化合物として前記した、ヒドロキシルおよびそのエステルやグリシジル基を有する単官能化合物などを用いるとよい。

また、これらの単官能化合物の熱可塑性樹脂(A)への反応は、熱可塑性樹脂(A)の合成時に添加し、反応させてもよいが、好ましくは、重合終了後の熱可塑性樹脂(A)に対して行ない、熱可塑性樹脂(A)の溶融温度下にて、減圧もしくは常圧下(常圧の場合は不活性ガス雰囲気下)に行なうのが特に好ましい。

ところで、熱可塑性樹脂(C)の分子量については、特に制限はないが、要求性能に鑑みて、重量平均分子量で5000以上のものが好ましい。

また、熱可塑性樹脂(C)は、-50~100℃の範囲内にガラス転移点を有するものが好ましく、-30~70℃の範囲内がより好ましく、-20~20℃の範囲内がさらに好ましい。

本発明では、様々なガラス転移点を有する熱可塑性樹脂のなかから熱可塑性樹脂(C)を選択できるので、本

発明の芯材樹脂を用いて最終的に得られる複合型制振金属板の制振性が最も発揮されるべき温度にガラス転移点を調整できる。ただし、制振性を発揮する温度域を常温以下に設定した場合には、常温下での樹脂の凝集力が低下し、加工性が低下するため、この点を考慮して制振性が最も発揮されるべき温度域を設定することが重要である。

さらに、熱可塑性樹脂(C)としては、熱可塑性樹脂(A)と架橋剤(B)との反応で形成される三次元構造体が制振性を発揮する温度域付近にガラス転移点があるものを用いることが好ましい。特に好ましくは、該三次元構造体樹脂の制振性のピーク時の温度よりも低い温度にガラス転移点を有し、ゴム状を呈するものがよい。

加えて、熱可塑性樹脂(C)として、周波数0.1~2000Hzの範囲内におけるガラス転移に基づく損失正接($\tan\delta$)の極大値が0.5以上を示すものが好ましい。 $\tan\delta$ が高い値を示すものほど制振性の高い樹脂であるといえるが、 $\tan\delta$ の特に好ましい値は0.7以上である。

なお、熱可塑性樹脂(C)の結晶化度については、特に制限はないが、要求性能に鑑みて非晶性のものが好ましく、特に、非晶性共重合飽和ポリエステル樹脂であっても官能基が封止されたものの使用が好ましい。

本発明では、熱可塑性樹脂(C)は、1種類に限らず2種類以上の併用であってもよい。2種類以上を併用する場合は、互いに相溶するかあるいは非相溶であるかにより、熱可塑性樹脂(C)のガラス転移に基づく $\tan\delta$ のピークが1つあるいは2つ以上現れるが、そのうち最も大きい値を示すものが0.5以上となるように併用すればよい。

ここで、本発明における熱可塑性樹脂(C)の役割について述べる。

本発明では、制振金属板において必要とされる金属板と芯材樹脂との接着性、すなわち加工性は、前記熱可塑性樹脂(A)と架橋剤(B)によっている。その際、架橋剤(B)の配合量を増し、熱可塑性樹脂(A)と架橋剤(B)との反応で形成される三次元構造体の凝集力の向上を図った場合には、芯材樹脂が硬くなり、制振性が低下するといった弊害が付きまとう。

よって、本発明では、架橋剤(B)は接着性の目標値を満足するだけ配合し、なおかつ、芯材樹脂に優れた制振性を付与するために、熱可塑性樹脂(C)をも配合したのである。本発明では、熱可塑性樹脂(A)と架橋剤(B)との反応で形成される凝集力の高い三次元構造体中に、凝集力の低い熱可塑性樹脂(C)を分散して介在させることにより、優れた制振性を示し、さらに従来問題となっていた低耐熱性を克服した芯材樹脂を得たものである。

従って、芯材樹脂中の、すなわち芯材樹脂用樹脂組成物中の熱可塑性樹脂(C)の配合量は、配合量が多すぎる場合には、最終的に得られる芯材樹脂中の熱可塑性樹脂

(C)の占める割合が大きくなり、耐熱性をはじめとする耐久性が低下し、さらに芯材樹脂自体の凝集力が低下することによって、加工性に問題を生じ、一方少なすぎる場合には、制振性の向上効果が得られない。従って、熱可塑性樹脂(C)は、最終的に得られる芯材樹脂に対して1~50体積%、さらに好ましくは、10~40体積%となるように、熱可塑性樹脂組成物中に配合するのがよい。

ところで、本発明の芯材樹脂中においては、熱可塑性樹脂(C)は、熱可塑性樹脂(A)と架橋剤(B)との反応で形成される三次元構造体中に、分散して介在していることに特徴がある。分散状態としては、均一であることが好ましく、換言すると、該三次元構造体を海とする海島構造が好ましい。分散している熱可塑性樹脂(C)の形状は、いかなるものでもかまわないが、その大きさには好適範囲がある。熱可塑性樹脂(C)(分散体)が大きすぎる場合には、制振性に対しては効果的であるものの、加工性、あるいは耐熱性をはじめとした耐久性が低下する傾向にある。一方、小さすぎる場合には、加工性の低下は生じないものの、制振性の向上効果が若干低下する。従って、芯材樹脂中の熱可塑性樹脂(C)からなる分散体の大きさは、その最長部が0.1~100 μm の範囲内にあるものが好ましく、さらに好ましくは0.2~30 μm の範囲内である。また、熱可塑性樹脂(C)の分散性を高めるため、熱可塑性樹脂(C)としては、熱可塑性樹脂(A)と非相溶を呈するものを使用するのが好ましい。

本発明の芯材樹脂を得るために用いる樹脂組成物の必須構成成分は、以上の通りであるが、その配合割合は、得られる芯材樹脂が、-50~100℃の範囲内、好ましくは-40~60℃の範囲内、さらに好ましくは-30~10℃の範囲内にガラス転移点を有し、周波数0.1~2000Hzの範囲内におけるガラス転移に基づく損失正接($\tan\delta$)の極大値が0.5以上、好ましくは0.7以上を示すような割合とするのが好ましい。

上記範囲内にガラス転移点があると、常温付近において制振性が発揮される。

また、 $\tan\delta$ が高い値を示すものほど制振性の高い樹脂であるといえ、制振性の観点から、 $\tan\delta$ の極大値が0.5以上を示す樹脂が好ましいからである。

なお、芯材樹脂のガラス転移点や $\tan\delta$ は、後記する樹脂組成物中に含有される必須構成成分以外の成分の影響も受ける。

本発明の芯材樹脂を得るために用いる樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、溶剤、各種の添加剤、フィラーなどを配合することができる。

溶剤としては、トルエン、キシレン、MEK等が挙げられる。

添加剤としては、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレン樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹

脂、ロジン系樹脂、炭化水素系樹脂、芳香族系樹脂、フェノール樹脂などの粘着性付与樹脂、ポリアルキレングリコールポリエステル系可塑性、メラミン樹脂、シランカップリング剤などの架橋剤、金属塩、鎖延長剤などを挙げることができる。また、フィラーとしては、炭酸カルシウム、タルク、ハードシールなどの無機フィラーが使用可能である。

さらに、上記樹脂組成物に充填剤として導電性固体物質を配合することによって導電性を付与し、該樹脂組成物から得られる芯材樹脂を有する複合型制振性金属板を、スポット溶接可能な材料とすることもできる。このような目的で使用される導電性物質としては、ステンレス、亜鉛、銅、スズ、ニッケル、黄銅などの金属を粉末状、フレーク状、ファイバー状、ワイヤー状などに加工した金属物質や、銅、あるいはニッケルなどのめっき処理した鉄系金属や、カーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバーなどの導電性炭素物質などを挙げることができる。これらの導電性物質は、単独または2種類以上組み合わせて使用することができる。なお、導電性物質は、良好な導電性を発現させるためには金属物質を選択することが好ましい。

ところで、導電性物質は、その性状が粉末状である場合にはその最大粒径を、また、フレーク状である場合には、その最大厚みを、さらにファイバー状やワイヤー状である場合は、その最大直径をそれぞれの代表長さ

(L) とすると、より良好な導電性を発現させるため、(L) と導電性物質を有する樹脂組成物から得られる粘弾性樹脂(芯材樹脂)の厚さ(T)との比(L)/(T)が0.5以上、好ましくは、0.8以上となるものを用いるのがよい。

(L)/(T)の比が0.5未満では、該粘弾性樹脂を芯材樹脂とする複合型制振金属板のスポット溶接性能が低下する。

さらに、導電性物質の充填量は、導電性物質を有する樹脂組成物から得られる粘弾性樹脂(芯材樹脂)の0.5～10体積%を占めるようになる量が好ましい。0.5体積%未満では、該粘弾性樹脂を芯材樹脂とする複合型制振金属板のスポット溶接性能が低く、又、10体積%を越えると、スポット溶接性は十分満足されるが、金属板と芯材樹脂との間の接着性や芯材樹脂の制振性能が低下し、好ましくない。さらに好ましい範囲は1～5体積%である。

本発明の芯材樹脂を得るために用いる樹脂組成物では、熱可塑性樹脂(A)と架橋剤(B)とは別々に保管しておく、すなわち、いわゆる主剤と硬化剤とからなる2液型接着剤のように保管しておくのが一般的である。熱可塑性樹脂(C)については、熱可塑性樹脂(A)または架橋剤(B)と混合しておいてもよいし、別に保管しておいてもよい。また、その他の成分については、予め、これらの必須成分のいずれかと混合しておくのが一

般的である。

熱可塑性樹脂(C)を、本発明の芯材樹脂中において熱可塑性樹脂(A)と架橋剤(B)との反応で形成される三次元構造体中に分散させるための方法は以下の通りである。

すなわち、熱可塑性樹脂(A)を架橋剤(B)と反応させる前に、トルエンやキシレンなどの有機溶剤を溶解とする熱可塑性樹脂(A)溶液と熱可塑性樹脂(C)溶液を予め混合、攪拌しておく方法、熱可塑性樹脂(A)溶液中に熱可塑性樹脂(C)の微粉末を予め混合、攪拌しておく方法等により、熱可塑性樹脂(A)と熱可塑性樹脂(C)とを混合しておけばよい。

なお、この混合は、前記樹脂組成物調製時に行なってもよいし、該樹脂組成物の使用時、すなわち複合型制振金属板の製造の際に行なってもよい。

本発明の芯材樹脂は、以上説明した樹脂組成物を適当な条件で加熱処理する等により、該樹脂組成物中の熱可塑性樹脂(A)と架橋剤(B)とを反応せしめることによって得られるものである。加熱処理等の条件は、熱可塑性樹脂(A)と架橋剤(B)とが反応する条件であればよい。

次に、本発明の芯材樹脂を有する複合型制振金属板の製造方法について述べる。

本発明の芯材樹脂を有する複合型制振金属板を製造するにあたって、適用される金属板としては、冷間圧延鋼板、クロメート処理鋼板、亜鉛系めっき鋼板、リン酸塩処理鋼板などの表面処理鋼板、鋼板、アルミ板、ステンレス板などのいずれであってもよく、また、コイル状原板、切り板のいずれであってもよい。その板厚は、特に限定されないが、成形加工性と保形性を考慮すれば、0.3～2mmのものが好ましい。

該複合型制振金属板を製造する方法としては、前述の方法により予め熱可塑性樹脂(A)と熱可塑性樹脂

(C)を混合しておいた樹脂溶液に、所定の架橋剤(B)等を混合して樹脂組成物とした後、これを、直接金属板の少なくとも一方、好ましくは両方の積層面に塗布し、室温ないし好ましくは100～150℃の温度で加熱して溶剤を留去し、引き焼きもしくは放置後、加熱積層接着する方法が例示される。これにより、金属板間に芯材樹脂を有する複合型制振金属板が得られる。

樹脂組成物の塗工方法は、特に限定されないが、ロールコーター、スプレー、カーテンフローコーター、ドクターナイフコーター等が好ましい。

この時、樹脂組成物の塗布厚さは、最終的に得られる芯材樹脂の厚さが、積層される1枚の金属板の厚さの1/50～1/5となる厚さであることが好ましく、実質的に20～150μmとなる厚さであることが好ましい。20μm未満である場合には、制振性および接着性が低下し、また150μmを越える場合には、成形加工時の金属板のズレやワレの原因となることがある。

積層接着温度は、通常、樹脂組成物に130～250℃の加熱が与えられるようにすればよく、加熱プレスの場合30秒間～2分間程度、加熱ロールの場合には1～10秒間程度の接触時間であればよい。また、金属板を予め同温度に加熱し、冷却プレスまたは冷却ロールにより積層接着してもよい。

このように、本発明の芯材樹脂を得るために用いる樹脂組成物は、溶液状で金属板に塗工することもできるので、金属板と芯材樹脂との密着性を高めることができ、ガス層の巻き込みを防止することができる。

また、該樹脂組成物は、金属板への塗布後のポットライフが実用上問題のない長さであるという特徴も有する。

さらに、本発明の芯材樹脂を有する複合型制振金属板は、積層接着後直ちに所定の接着性が得られるという特徴を有し、その製造に際し、通常の熱可塑性樹脂を用いる場合と同等の条件で製造されても、芯材樹脂が接着温度以上の耐熱性を示すという特徴を有する。

なお、本発明の芯材樹脂を有する複合型制振金属板としては、2枚の金属板の間に芯材樹脂を有する3層構造のものが一般的であるが、金属板と芯材樹脂を複合したものであれば、いかなる構造にも、本発明の芯材樹脂を適用できる。例えば、1枚の金属板の片面あるいは両面に芯材樹脂を有するもの、金属板と芯材樹脂が交互に重ね合わされ、4層以上の積層構造となったものなどが挙げられる。

<作用>

本発明の複合型制振金属板用芯材樹脂では、前述したように、熱可塑性樹脂(A)と架橋剤(B)との反応で形成される三次元構造体中に、該架橋剤(B)と反応性を持たない熱可塑性樹脂(C)が分散して介在されたために、優れた制振性が発揮され、芯材樹脂に伴う複合型制振金属板の加工性の低下がなく、さらに該金属板は耐久性にも優れたものとなるのである。

その最大の特徴は、従来問題となっていた熱可塑性樹脂を使用した複合型制振金属板の加工性、耐久性の低下を克服し、熱可塑性樹脂の高制振性を有効に利用するところにある。

すなわち、架橋剤によってその分子運動を束縛されない熱可塑性樹脂を介在させることにより、制振性を向上させたのである。

本発明の芯材樹脂が優れた制振性を発揮し、なおかつ他の弊害を招かないことについて考察すると、まず、熱可塑性樹脂(A)と架橋剤(B)との反応で形成される三次元構造体が、そのガラス転移点近傍にて、制振性、すなわちtan δのピーク値を示す。そして、該三次元構造体中に介在する熱可塑性樹脂(C)のガラス転移点が該三次元構造体のガラス転移点に近い場合には、この温度域での制振性が非常に高くなる。これは、熱可塑性樹脂(A)、(C)の粘弾性特性や架橋剤(B)の配合量

などによって変化するものであるが、一般的には、架橋剤(B)によってその分子運動を束縛されない熱可塑性樹脂(C)の制振効果が高いために生じたものと考えられる。

本発明では、熱可塑性樹脂(C)の選択に際し、そのガラス転移点を考慮することにより、本発明の芯材樹脂が制振性を発揮する温度範囲を拡大することも可能である。熱可塑性樹脂(C)として、前記三次元構造体のガラス転移点よりも低温にガラス転移点を有するものを選択した場合には、低温域では熱可塑性樹脂(C)の作用で高い制振性が発揮され、さらに、高温域では、該三次元構造体の作用で高い制振性が発揮されるという2つの制振性のピーク、あるいはピーク温度域の広い芯材樹脂が得られる。この場合、高温域にて熱可塑性樹脂(C)の軟化、流動化が想定され、これが、従来は問題となっていた。しかし、本発明の芯材樹脂では、熱可塑性樹脂(C)が前記三次元構造体中に細かく分散しており、該三次元構造体によって包まれていることから、高温下で流出することはない。また、複合型制振金属板としたときに、金属板と熱可塑性樹脂(C)との接触部が極めて少ないので、金属板と芯材樹脂との界面における接着性が強固なものとなる。さらに、軟質部(熱可塑性樹脂(C)部)に剪断力が集中することがないため、複合型制振金属板の加工性、耐久性の低下が生じないのである。熱可塑性樹脂(C)として、前記三次元構造体よりもガラス転移点が高温のものを選択した場合でも、同様の作用により、さらに高温下での場合に同問題を生じない。

上記考察は、温度変化に対するものであるが、さらに、本発明の芯材樹脂は、広周波数域の振動に対しても優れた制振性を発揮するものである。

振動周波数と制振性の関係については、未だ明確な考察がなされていないが、本発明者らの考察として述べるに、振動周波数と制振性との関係においては、芯材樹脂の弾性率が大きく影響するものと考えられる。一般に、高周波数振動に比べ、低周波数振動に対する制振性が当該者の課題とされているが、低周波数振動は、芯材樹脂が軟質であるほど制振化できると考えられる。そして、その樹脂形態としては、軟化あるいは流動といった低弾性状態が制振性に最も効果的であることが明らかとなった。本発明の芯材樹脂中の熱可塑性樹脂(C)として、熱可塑性樹脂(A)と架橋剤(B)との反応で形成される三次元構造体のガラス転移点と同温あるいはこれよりも低温のものを選択した場合には、芯材樹脂の制振性がピークとなる温度以上の温度において、熱可塑性樹脂(C)が軟化を始め、制振性の向上、特に250Hz以下の低周波数振動に対する制振性の向上が顕著になる。

上述したように、本発明の芯材樹脂を用いれば、広い温度変化、広い振動周波数変化に対して優れた制振性を有し、加工性、耐久性においても優れた性能を有する複

合型制振金属板を得ることができる。

<実施例>

以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

本実施例においては、下記各条件にて、2枚の金属板の間に本発明の芯材樹脂を中間層として有する複合型制振金属板を製造し、あるいは芯材樹脂のみを製造し、それらを試料とした。

また、各試料の性能評価試験方法は以下のとおりである。

制振性能

制振性能の評価として、各複合型制振金属板試料の損失係数(n)を機械インピーダンス法によって測定し、500Hz、80Hzにおける損失係数の温度依存性を調査した。具体的には、各周波数下での n の最大値およびこのときの温度を示すとともに、制振性を発揮する温度域に關しては、 $n \geq 0.2$ を呈する温度域を示した。

さらに、芯材樹脂のみの動的力学的性質を示すために、動的粘弾性測定装置により、 $5 \times 30 \times 1\text{mm}$ の芯材樹脂試料を用い、周波数10Hz、昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ にて、ガラス転移に基づく $\tan \delta$ の極大値を測定した。

加工性能(接着性能)

(1) T-剥離強度: 各複合型制振金属板試料を25mm \times 10mmに裁断し、引張速度200mm/分、室温23 $^\circ\text{C}$ にて、JIS K-6854に準じて測定した。

(2) 引張剪断強度: 各複合型制振金属板試料を25mm \times 25mmの面積に裁断し、室温23 $^\circ\text{C}$ にて、JIS K-6850に準じて測定した。

耐久性能

(1) 耐熱試験: 各複合型制振金属板試料を100 $^\circ\text{C}$ 空気オーブン中に1000時間さらし、試験前後の接着強度をに従って測定し、接着強度保持率を算出した。

(2) 耐焼付け塗装試験: 各複合型制振金属板試料を220 $^\circ\text{C}$ 空気のオーブン中に1時間さらし、試験前後の接着強度をに従って測定し、接着強度保持率を算出した。

(3) 塩水浸漬試験: 各複合型制振金属板試料を、50 $^\circ\text{C}$ 、5%NaCl水溶液中に1000時間浸漬し、試験前後の接着強度をに従って測定し、接着強度保持率を算出した。

熱可塑性樹脂(C)粒子の最長径の測定

下記実施例1~5、比較例2、3および4について、金属板のかわりにスライドガラスを用いたほかは、に用いた複合型制振金属板試料と同様の方法で製造した試料を用い、反射型偏光顕微鏡にて熱可塑性樹脂(C)粒子の最長径を測定した。なお、反射型偏光顕微鏡にて確認できない場合には、前記試料のスライドガラスを除き、芯材樹脂表面の電子顕微鏡観察を行ない、測定した。

(実施例1)

熱可塑性樹脂(A)として、テレフタル酸残基60モル、

ル、アジピン酸残基40モル、プロピレングリコール残基40モル、エチレングリコール残基60モルの当量比よりなり、ガラス転移温度 -25°C 、周波数10Hzにて測定したガラス転移温度における損失正接($\tan \delta$)1.15、重畳平均分子量30000の非晶性共重合飽和ポリエステルを用いた。熱可塑性樹脂(C)として、前記熱可塑性樹脂(A)と同様のモノマー成分からなり、フェニルグリシジルエーテルによってポリマー鎖末端基の封止された、ガラス転移温度 -20°C 、周波数10Hzにて測定したガラス転移温度における損失正接($\tan \delta$)1.35、重畳平均分子量35000の非晶性共重合飽和ポリエステルを用いた。両樹脂各々をトルエン、MEK混合溶剤中に溶解し、各々固形分30重量%の溶液とした(溶液比重はいずれも1.00)。そして、熱可塑性樹脂(C)が得られる芯材樹脂中に30体積%の割合となるように両樹脂溶液を混合し、攪拌し、混合樹脂溶液を得た。これに、架橋剤(B)として、重合ポリイソシアナート溶液(3官能、固形分50%、商品名コロネート2030[日本ポリウレタン(株)製])を、得られる芯材樹脂中に重合ポリイソシアナートの正味量が2重量%となるように添加し、攪拌し、樹脂組成物を得た。こうして得た樹脂組成物を、脱脂した0.6mm厚みの冷間圧延鋼板(SPC-SD)2枚に、ロールコーターを用いて、該鋼板各々の片面に膜厚25 μm になるように塗布し、塗布後オープン(100 $^\circ\text{C}$ 空気中 \times 1分)で溶剤を留去した。

この後、2枚の鋼板の樹脂組成物の塗布面同士を合わせ、熱プレス(200 $^\circ\text{C}$ \times 1分 \times 圧力5Kgf/cm 2)で加熱接合し、複合型制振金属板試料を得た。

また、ガラス板上に、前記樹脂組成物を硬化後の厚さが1mmとなるように塗布し、溶剤を留去し、200 $^\circ\text{C}$ \times 2分で加熱硬化させた後、得られた芯材樹脂をガラス板から剥がし、 $5 \times 30 \times 1\text{mm}$ の大きさに打ちぬいて芯材樹脂試料とした。

これらの試料を用いて前記の性能評価試験を行ない、各評価結果を第1表および第1図、第2図に示した。

なお、熱可塑性樹脂(A)と架橋剤(B)との反応によって形成される三次元構造体(熱可塑性樹脂(C)は含まない)についても、芯材樹脂試料と同様の方法で試料を作製し、そのガラス転移温度を測定したところ、 -15°C であった。

(実施例2)

実施例1中の架橋剤(B)の添加量を、得られる芯材樹脂中に重合ポリイソシアナートの正味量が30重量%となるように用いたほかは、実施例1と同様の方法によって試料を得、性能評価試験を行ない、各評価結果を第1表に示した。

(実施例3)

実施例1中の熱可塑性樹脂(A)を、テレフタル酸残基85モル、アジピン酸残基15モル、1,6-ヘキサジオール残基55モル、エチレングリコール残基45モルの当量

比よりなる、ガラス転移温度 -5°C 、周波数 10Hz にて測定したガラス転移温度における損失正接 ($\tan \delta$) 1.20 、重量平均分子量 23000 の結晶性共重合飽和ポリエステルとしたほかは、実施例1と同様の方法によって試料を得、性能評価試験を行ない、各評価結果を第1表および第1図、第2図に示した。

(実施例4)

熱可塑性樹脂(A)として、実施例1と同様の非晶性共重合飽和ポリエステルを用いた。熱可塑性樹脂(A)をトルエン、MEK混合溶剤中に溶解し、固形分 30 重量%の溶液とした(溶液比重 1.00)。熱可塑性樹脂(C)として、ガラス転移温度 -15°C 、周波数 10Hz にて測定したガラス転移温度における損失正接 ($\tan \delta$) 0.85 、比重 1.14 であり、有機溶剤への溶解性が極めて低い塩化ビニル系熱可塑性エラストマー(商品名LCS Z-6050【電気化学工業(株)製】)の微粉末(粒子径 $3\sim 20\mu\text{m}$)を用いた。そして、熱可塑性樹脂(C)微粉末を、得られる芯材樹脂中に 30 体積%となる量、熱可塑性樹脂

(A)溶液中に添加し、攪拌し、混合樹脂溶液を得た。これに、架橋剤(B)として4官能のアミン型エポキシ化合物(商品名YH-434【東都化成(株)製】)を、得られる芯材樹脂中に 0.5 重量%となるように添加し、攪拌し、樹脂組成物を得た。こうして得た樹脂組成物を、脱脂した 0.6mm 厚みの冷間圧延鋼板(SPCC-SD)2枚に、ロールコーターを用いて、該鋼板各々の片面に膜厚 $25\mu\text{m}$ になるように塗布し、塗布後オープン(100°C 空気中 $\times 1$ 分)で溶剤を留去した。この後、2枚の鋼板の樹脂組成物の塗布面同士を合わせ、熱プレス($200^{\circ}\text{C} \times 2$ 分 \times 圧力 5Kgf/cm^2)で加熱接合し、複合型制振金属板試料を得た。また、前記樹脂組成物を用い、実施例1と同様の方法で芯材樹脂試料を得た。これらの試料を用いて前記の性能評価試験を行ない、各評価結果を第1表に示した。

(実施例5)

熱可塑性樹脂(C)として、実施例4中の塩化ビニル系熱可塑性エラストマーと同様であるが、その粒子径が $100\sim 300\mu\text{m}$ の微粉末を用いたほかは、実施例4と同様の方法によって試料を得、性能評価試験を行ない、各評価結果を第1表に示した。

(比較例1)

実施例1中の熱可塑性樹脂(C)を配合しないほかは、実施例1と同様の方法によって試料を得、性能評価試験を行ない、各評価結果を第1表および第1図、第2図に示した。

(比較例2)

実施例1中の熱可塑性樹脂(A)を配合しないほかは、実施例1と同様の方法によって試料を得、性能評価試験を行ない、各評価結果を第1表に示した。

(比較例3)

実施例1中の芯材樹脂中に占める熱可塑性樹脂(C)の割合を 60 体積%としたほかは、実施例1と同様の方法によって試料を得、性能評価試験を行ない、各評価結果を第1表に示した。

(比較例4)

実施例4中の熱可塑性樹脂(C)を配合しないほかは、実施例4と同様の方法によって試料を得、性能評価試験を行ない、各評価結果を第1表に示した。

(比較例5)

実施例1と同様の熱可塑性樹脂(A)および熱可塑性樹脂(C)を用い、両樹脂各々をトルエン、MEK混合溶剤中に溶解し、固形分 30 重量%の熱可塑性樹脂(A)溶液と熱可塑性樹脂(C)溶液を得た。そして、熱可塑性樹脂(A)溶液に、架橋剤(B)として、実施例1と同様の重合ポリイソシアナート溶液を、得られる芯材樹脂中に重合ポリイソシアナートの正味量が 2 重量%になるように添加し、攪拌し、樹脂溶液を得た。こうして得た樹脂溶液を、脱脂した 0.6mm 厚みの冷間圧延鋼板(SPCC-SD)2枚に、ロールコーターを用いて、該鋼板各々の片面に膜厚 $17\mu\text{m}$ になるように塗布し、2時間自然乾燥させた。次に、塗布済みの鋼板のうちの1枚の塗布済みに、熱可塑性樹脂(C)溶液を、ロールコーターを用いて、膜厚総計が $33\mu\text{m}$ になるように塗布し、熱可塑性樹脂(A)および熱可塑性樹脂(C)の積層された樹脂層を得た(熱可塑性樹脂(C)は、最終的に得られる芯材樹脂中に約 30 体積%存在することになる)。熱可塑性樹脂(C)溶液塗布後、オープン(100°C 空気中 $\times 1$ 分)で溶剤を留去した。この後、2枚の鋼板の樹脂層を有する面同士を合わせ、熱プレス($200^{\circ}\text{C} \times 1$ 分 \times 圧力 5Kgf/cm^2)で加熱接合し、複合型制振金属板試料を得た。また、ガラス板上に、硬化後の総厚が 1mm となるように、熱可塑性樹脂(A)と架橋剤(B)とを含有する樹脂溶液を塗布し、自然乾燥後、熱可塑性樹脂(C)溶液を塗布し、自然乾燥後、さらに、熱可塑性樹脂(A)と架橋剤(B)とを含有する溶液を塗布した。溶剤を留去した後、 $200^{\circ}\text{C} \times 2$ 分で加熱硬化させ、得られた芯材樹脂をガラス板から剥がし、 $5 \times 30 \times 1\text{mm}$ の大きさに打ちめいて芯材樹脂試料とした。

これらの試料を用いて前記の性能評価試験を行ない、各評価結果を第1表に示した。

実施例および比較例	芯材樹脂中に含まれる熱可塑性樹脂の割合 (体積%)	硬化剤		耐湿性能						芯材樹脂の比重
		種類※1	添加量(重量%)※2	η_{sp}/c	η_{sp}/c 時の温度(°C)	$\eta \geq 0.2$ の温度範囲(°C)	η_{sp}/c	η_{sp}/c 時の温度(°C)	$\eta \geq 0.2$ の温度範囲(°C)	
実施例 1	30	I	2	0.52	10	-1~43	0.25	10	5°C以上	1.01
実施例 2	30	I	30	0.39	18	1~45	0.16	18	なし	0.75
比較例 1	0	I	2	0.36	20	5~39	0.14	20	なし	0.74
比較例 2	100	I	2	0.67	8	-5~41	0.42	15	4°C以上	1.30
比較例 3	60	I	2	0.59	10	-4~41	0.35	13	5°C以上	1.14
比較例 5	30	I	2	0.50	11	0~44	0.22	12	7°C以上	0.97
実施例 3	30	I	2	0.36	40	2~59	0.23	40	10°C以上	0.89
実施例 4	30	E	0.5	0.46	4	-8~30	0.24	5	3°C以上	0.80
実施例 5	30	E	0.5	0.45	4	-7~39	0.27	5	3°C以上	0.93
比較例 4	0	E	0.5	0.35	22	6~40	0.12	25	なし	0.68

実施例および比較例	加工性能(加工性能)		耐久性能						熱可塑性樹脂に占める芯材樹脂の割合(%)
	T-剥離強度 (kgf/inch)	引張剥離強度 (kgf/cm)	T-剥離強度保持率(%)			引張剥離強度保持率(%)			
			耐熱試験	耐熱試験後の強度	耐熱試験後の強度	耐熱試験	耐熱試験後の強度	耐熱試験後の強度	
実施例 1	17.5	105	100	100	97	100	95	97	0.5
実施例 2	26.0	143	100	100	100	100	100	100	0.5
比較例 1	18.0	108	100	100	94	100	95	100	
比較例 2	6.0	35	※1	—	—	29	23	63	
比較例 3	8.5	48	59	41	41	70	38	67	0.5
比較例 5	10.0	40	70	50	65	73	66	85	
実施例 3	30.0	145	100	98	100	100	93	95	0.5
実施例 4	19.0	117	100	97	97	100	95	100	20
実施例 5	15.0	102	87	80	90	90	85	93	25.5
比較例 4	18.0	120	100	100	97	100	98	100	

※1 I: 重合ポリアイソシアネート

E: アミン型エポキシ化合物

※2 芯材樹脂中に含まれる硬化剤の割合

※ 1-は測定不可

< 発明の効果 >

本発明により、樹脂の凝集力に関連する制振性と加工性という相反する関係が改善され、よって、制振性、加工性、さらには耐久性という全ての要求性能を満足する複合型制振金属板用芯材樹脂、該芯材樹脂を中間層として有する複合型制振金属板および複合型制振金属板の製造方法が提供される。

本発明の複合型制振金属板用芯材樹脂は、加工性、耐久性に優れる三次元分子構造からなる樹脂中に、制振性に優れる熱可塑性樹脂を所定量分散して介在させている点に特徴があり、そのために、該芯材樹脂を利用した複合型制振金属板は、要求される特性をすべて満足し、なかでも制振性においては、広範な温度域および広範な周波数域に対応して優れた性能を発揮するものである。

また、本発明の複合型制振金属板用芯材樹脂は、導電性物質を含んでいてもよく、その場合は、該芯材樹脂を利用した複合型制振金属板は、スポット溶接が可能となる。

以上の特徴から、本発明の複合型制振金属板用芯材樹脂は、建材など従来の複合型制振金属板の用途に使用されることは勿論のこと、従来使用が困難であった自動車

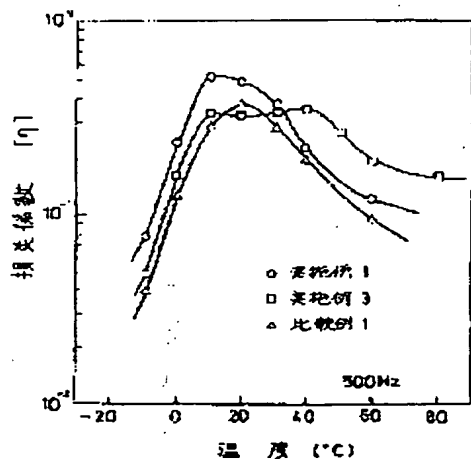
部材などの用途にも幅広く利用される。

【図面の簡単な説明】

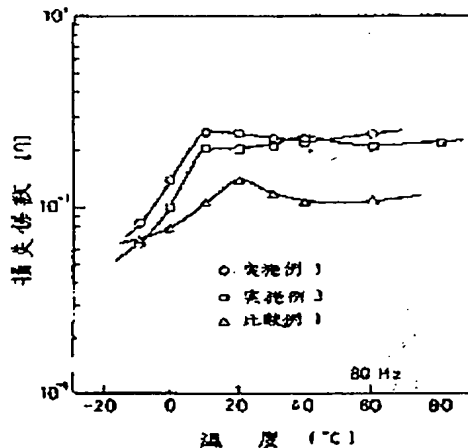
第1図は、実施例1および3、比較例1について、500Hzで測定した損失係数の温度依存性を示すグラフである。

第2図は、実施例1および3、比較例1について、80Hzで測定した損失係数の温度依存性を示すグラフである。

【第1図】



【第2図】



フロントページの続き

(72)発明者 尾野 友重
千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(72)発明者 坂本 誠司
千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内